

25. Februar 2002

Unser Zeichen: 12795-GSI

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NANOSTRUKTUREN IN MEMBRANEN UND  
ASYMMETRISCHE MEMBRAN

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen in Membranen, bei dem eine Membran aus einem Polymermaterial mit geladenen Teilchen, insbesondere Ionen, zur Erzeugung von Teilchenspuren bestrahlt wird, die Teilchenspuren unter Verwendung einer Ätzflüssigkeit geätzt werden und der Ätzvorgang unter Verwendung einer Stopplüssigkeit gestoppt wird, derart, daß asymmetrische Strukturen gebildet werden.

Der Einsatz von porösen Membranen ist ein technologischer Bereich, der zunehmend an Bedeutung gewinnt. Zur Herstellung poröser Membranen werden diese mit energetischen Teilchen bestrahlt und anschließend chemisch geätzt, wobei Porenkanäle erzeugt werden. Die Poren können einen Durchmesser zwischen einigen 10 nm und im Mikrometerbereich aufweisen und sind sehr homogen. Bei Poren mit Durchmessern im nm-Bereich ergibt sich eine Anwendungsbeschränkung aus dem Grunde, daß der Massentransport durch die kleinen Poren ungünstig ist. Polyethylene-

Express Mail No.EL742671213US

Es hat sich jedoch gezeigt, daß ein Ionenstrom durch Nanoporen kein stabiles Signal ergibt, sondern stark schwankt, wobei die Schwankungsamplituden sogar 100 % des Signals erreichen können. Die kleinen Poren mit Durchmessern von etwa 2 nm neigen dazu, sich zu schließen. Dies ergibt sich aus der chemischen Eigenschaft derartiger Materialien und den Prinzipien der Spurrenätztechnik. Als ein Grund wird angesehen, daß nach Bestrahlung mit schweren Ionen und anschließendem chemischen Ätzen zerbrochene Teile von Polymerketten, sogenannte lose Enden ("dangling ends") erzeugt werden, die sich auf zufällige Weise gemäß der Theorie von in Lösung befindlichen Polymeren fortlaufend bewegen, sogar ohne Anlegen eines elektrischen Feldes. Auch scheinen sie zur Bildung einer Gelschicht beizutragen, die den Transport durch die Poren sogar noch undefinierter macht (Schmidt-Rohr, K., Hu, W. & Zumdulyadis, N., Elucidation of the Chain Conformation in a Glassy Polyester, PET, by Two-Dimensional NMR, Science, 280, 714-717 (1998); D. Baur, Y. Korchev, C. Müller, Z. Siwy, H. Spohr, R. Spohr, Surface gel in ion track etching - Observation and consequences, GSI Jahresbericht, 2001).

Ein weiteres Problem, das beim Transport durch poröse Membranen auftritt, ist deren Dicke. Diese beeinflusst die gemessene Strömung, z.B. den Ionenstrom, stark. Zur Lösung wurden konische Poren in PET entwickelt. Diese haben jedoch einen kleinen Öffnungswinkel von einigen Grad (lediglich bis zu vier Grad), was zu keiner ausreichenden Vergrößerung des Ionenstroms führt (P. Apel, Y.E. Korchew, Z. Siwy, R. Spohr, M. Yoshida, a.a.O.). Asymmetrische Poren in PET ergeben kein zeitstabiles Ionenstromsignal.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine poröse Membran zu schaffen, die einen stabilen Massentransport, insbesondere von Ionen ermöglicht, somit ein stabiles Signal liefert und ein schnelles Ansprechverhalten aufweist.

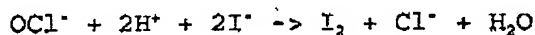
Das Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen in Membranen gemäß der Erfindung umfaßt somit, daß eine Membran aus einem Polymermaterial mit geladenen Teilchen, insbesondere Ionen, zur Erzeugung von Teilchenspuren bestrahlt wird, die Teilchenspuren der Membran unter Verwendung einer Ätzflüssigkeit geätzt werden und der Ätzvorgang unter Verwendung einer Stoppflüssigkeit gestoppt wird, derart, daß asymmetrische Strukturen gebildet werden. Als Membranmaterial wird Polyimid verwendet.

706500 68 67+ 67:07 2007.FEB.27

Als Membranmaterial ist ein Polyimid ausgewählt worden, und zwar vorzugsweise Kapton vom Typ H, das von DuPont geliefert wird. Die chemische Struktur des Membranmaterials stellt die Glattheit der Porenwände sicher, wobei das Aufbrechen der Kapton-Polymerketten und das Ätzen zur Bildung von Carboxyl-Gruppen führen, die am aromatischen Ring sitzen. Dabei bleibt die Gesamtstruktur jedoch steif.

Die Geometrie der Ätzspuren ist bestimmt durch zwei Ätzvorgänge, einen, der entlang der Ionenspur auftritt, und einen durch das Ätzen des Materials selbst, somit die Spurätzrate und die Materialätzrate. Das Verhältnis dieser Ätzraten bestimmt wiederum den Öffnungswinkel der resultierenden Poren. Der pH-Wert hat einen Einfluß auf insbesondere die Materialätzrate. Diese ist bei Kapton hoch, was zu einem größeren Öffnungswinkel führt (siehe DE 42 10 486 C1).

Bei der Herstellung der asymmetrischen Poren bei einer porösen Membran gemäß der Erfindung ist es sehr wichtig, daß die Poren eine sehr scharfe Konusspitze aufweisen. Es ist daher notwendig, nach dem Erreichen des Durchbruchzeitpunktes den Ätzvorgang sofort zu stoppen. Wird NaOCl als Ätzmittel verwendet, bei dem die OCl<sup>-</sup>-Ionen als Wirkmittel verwendet werden, müssen Stopplösungen vom Redox-Typ verwendet werden. Bei einer vorteilhaften Verfahrensvariante wird daher eine 1 M-Lösung Kaliumiodid verwendet, was zum Zeitpunkt des Durchbruchs die folgende chemische Reaktion herbeiführt:



Aufgrund der Gegenwart von I<sub>2</sub> wird die Lösung gelb, was zusätzlich eine farbliche Kontrolle der Reaktion liefert. Es können auch andere Reduziermittel statt des Ions OCl<sup>-</sup> verwendet werden, z.B. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Mn<sup>2+</sup>.

Die asymmetrische Form der Poren, die Ladungen auf die Wände

übertragen, stellt die Spannungsempfindlichkeit der Pore aufgrund der Asymmetrie des elektrischen Feldes an beiden Eintrittsen sicher. Die Pore richtet somit den Ionenstrom gleich.

Durch die stark asymmetrischen Nanoporen der erfindungsgemäßen porösen Membran ergeben sich glatte Wände und sehr scharfe (nm-Durchmesser) Konusspitzen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels und der Zeichnung erläutert. In der Zeichnung zeigen:

- Fig. 1     den Stromverlauf während des Ätzvorgangs, wobei der Zeitpunkt des Durchbruchs mit einem Pfeil gekennzeichnet ist,
- Fig. 2     a) bis c) den Ablauf des asymmetrischen Ätzens zur Herstellung von Poren mit Doppelkonus,
- Fig. 3     die Strom-Spannungs-Eigenasymmetrie einer Schaltmembran mit einer einzigen konischen Pore in symmetrischer pH- und Konzentrationsumgebung,
- Fig. 4     eine Veranschaulichung der Glattheit der Probe nach ausgeführten Ätzvorgang,
- Fig. 5     eine Ansicht einer vergrößerten Pore der Folge von Figur 4 und
- Fig. 6     eine Vergleichsdarstellung der Strom-Zeit-Kennlinie einer asymmetrischen Nanopore in PET und in Kapton.

Es wird im folgenden ein Beispiel für die Herstellung einer elektrisch schaltbaren, einporigen Membran beschrieben. Eine Kreisscheibe mit 12  $\mu\text{m}$  Dicke und 30 mm Durchmesser aus Polyimid (Kapton H, DuPont) wurde im Zentrum mit 11,4 MeV/Nukleon Uran-Ionen spezifischer Energie bestrahlt und von einer Seite her in NaOCl (pH 12,5, 13 % aktiver Chloranteil) bei 50°C ge-

ätzt. Zu diesem Zweck wurde die Membran in eine elektrolytische Zelle eingebracht, die aus zwei Zellhälften aus natronlaugen-beständigem Kel-F (Handelsname = Polychlorotrifluoroethylene,  $\text{CClF}_2$ ) besteht und durch Aufbringen von Druck auf die beiden Zellhälften hermetisch verschlossen ist (vgl. P. Apel, Y.E. Korchev, Z. Siwy, R. Spohr, M. Yoshida, a.O.).

Während des Ätzvorgangs war jede Zellhälfte mit einer Platinelektrode und während der Messung der elektrischen Strom-Spannungs-Kennlinie mit einer Silber/Silberchloridelektrode versehen. Eine Zellhälfte enthielt das Ätzmittel und die andere Zellhälfte das Stoppmittel. Über die Membran wurde eine Potentialdifferenz aufgebracht. Eine Potentialdifferenz von 1 V ermöglicht eine rasche Bestimmung des Durchbruchstroms und führt nicht zu einem elektrischen Zusammenbruch der Polymerfolie. Das Stoppmittel war eine wässrige 1 M KI-Lösung. Der elektrische Strom durch die Membran wurde während des Ätzvorgangs geregelt. Nach dem Durchbruch wurde die Stopplösung aufgrund der Bildung von  $\text{I}_2$  gelb. Wenn ein vorher festgelegter Wert des gemessenen Stroms überschritten wurde, wurde der Ätzvorgang durch Auswaschen des Ätzmittels mit Wasser und KI unterbrochen.

Dieser Prozeß führte zu einer mechanisch festen, dauerhaften Membran mit asymmetrischer Pore mit einer engen Öffnung im Nanometerbereich. Fig. 1 veranschaulicht den aufgezeichneten Durchbruchstrom. Der Augenblick des Durchbruchs ist zu erkennen an der Erhöhung des Stroms (siehe Pfeil). Um eine Entwicklung der Pore beobachten zu können, wurde die Probe länger geätzt.

Durch Rasterelektronenmikroskopie (bei Verwendung von Proben von  $10^6$  Poren/ $\text{cm}^2$ ) wurde der Durchmesser der großen Öffnung der Pore gefunden. Die Materialätzrate, die im Leitfähigkeitsmeßgefäß bei  $50^\circ\text{C}$  gemessen wurde, war gleich  $0,004 \mu\text{m}/\text{Min}$ . Nach 4,5 Stunden, die im Mittel zum Ätzen einer Kapton-Folie von  $12 \mu\text{m}$  benötigt wurden, hatte die große Öffnung einen

Durchmesser von etwa 2  $\mu\text{m}$ .

Der Durchmesser der kleinen Öffnung wurde auf der Basis von Strommessungen unter Verwendung der Standard-KCl-Lösung geschätzt. Bei Annahme einer idealen Konusform der sich ergebenden Pore wurde ihre Leitfähigkeit  $G$  mit den Porenöffnungen  $D$ ,  $d$  durch die folgende Relation verknüpft:

$$G = I/U = \pi \cdot D \cdot d \cdot \kappa / 4 \cdot L, \text{ daher} \\ d = 4 \cdot L \cdot I / \pi \cdot D \cdot \kappa \cdot U,$$

wobei  $L$  die Länge der Pore,  $\kappa$  die Leitfähigkeit des Elektrolyten,  $U$  die angelegte Spannung und  $I$  der gemessene Ionenstrom waren.

$d$  hatte die Größe von 2 nm, während der Öffnungswinkel ungefähr 12 Grad betrug.

Der Vorgang des asymmetrischen Ätzens kann auch zur Erzeugung von Poren mit Doppelkonus verwendet werden, wie in Fig. 2 veranschaulicht ist. Fig. 2 a) zeigt das Vorätzen der Polymerfolie von beiden Seiten her (für Kapton wurde NaOCl als Ätzmittel verwendet). Dies führt zur Bildung von zwei kleinen Konen. Fig. 2 b) veranschaulicht den Fortgang des asymmetrischen Ätzens, wobei sich in der linken Zellenhälfte das Ätzmittel und in der rechten Zellenhälfte das Stoppmittel befand. Das einseitige, daher asymmetrische Ätzen führt zur Vergrößerung des einen Konus, während der andere Konus durch das Stoppmittel geschützt ist. Die erhaltene Pore ist in Fig. 2 c) schematisch veranschaulicht.

Fig. 3 veranschaulicht die Strom-Spannungskennlinie einer Kapton-Membran mit einer einzigen konischen Pore in einer symmetrischen pH- und Konzentrationsumgebung. Der pH-Wert wurde auf beiden Seiten der Membran auf 7 gehalten. Der elektrische Strom hängt von der Polarität der angelegten Spannung ab. Für denselben Absolutwert der Spannung werden unterschiedliche

elektrische Ströme erhalten. Die Daten wurden für 1 und 0,1 M KCl auf beiden Seiten der Membran erhalten.

Fig. 4 veranschaulicht die Glattheit der Probe, nachdem das Ätzen durch AFM-Untersuchungen der Kapton-Folie, ausgeführt in Wasser, bestätigt wurden. Es ist die geätzte Seite gezeigt (A). In Fig. 5 ist die vergrößerte eine Pore (B) gezeigt. Die geätzte Kaptonfolie ist unter Wasser abgebildet und wurde mit Xe-Ionen ( $10^4$  Ionen/cm<sup>2</sup>, 11,4 MeV/Nukleon) bestrahlt und von einer Seite her bei 50°C geätzt.

Die Glattheit der Wände führt zu einem "sauberen" aufgezeichneten Ionenstromsignal, das in Fig. 6 veranschaulicht ist. In Fig. 6 wird der Ionenstrom für eine asymmetrische Nanopore in PET und Kapton verglichen (0,1 M KCl, pH 7).

Die ausgeführten Experimente zeigen die überlegenen Eigenschaften der Ionenstrom-Kennlinie der Kapton-Folie gegenüber Polyesterfolien. Asymmetrische Nanoporen in Kapton richten den Strom gleich und stellen ein stabiles Ionenstromsignal sicher.

Wie sich aus Obigem ergibt, zeigt eine Pore einer erfindungsgemäßen Membran eine geometrische Asymmetrie mit einer sehr scharfen Konusspitze im Nanometerbereich. Der IONENTransport durch die Membran führt zu einem stabilen Signal und insbesondere ist der Ionenstrom durch die Poren durch ein asymmetrisches Strom-Spannungskennlinie gekennzeichnet. Die Poren sprechen rasch auf externe Stimuli, z.B. Spannung, an.

Insbesondere mögliche Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Membran sind spezielle Filtrationsprozesse, rasche Steuerprozesse mit Zeitkonstanten in der Größe von Sekundenbruchteilen, Spannungssteuerungssysteme, die stabile Signale erzeugen. Derartige und auch weitere Anwendungen finden sich beispielsweise im Bereich der medizinischen Industrie, Pharmakologie und auf dem Gebiet des Umweltschutzes.



Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen in Membranen, bei dem

eine Membran aus einem Polymermaterial mit geladenen Teilchen, insbesondere Ionen, zur Erzeugung von Teilchenspuren bestrahlt wird,

die Teilchenspuren der Membran unter Verwendung einer Ätzflüssigkeit geätzt werden,

der Ätzvorgang unter Verwendung einer Stoppflüssigkeit gestoppt wird,

derart, daß asymmetrische Strukturen gebildet werden,

dadurch gekennzeichnet, daß

als Membranmaterial Polyimid verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyimid Kapton verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ätzflüssigkeit NaOCl-Lösung verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, als Stoppflüssigkeit ein Reduziermittel wie eine Lösung vom Redox-Typ mit KI,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  oder  $\text{Mn}^{2+}$  verwendet wird.

5. Membran mit asymmetrischen Poren, bestehend aus Polyimid und hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen in Membranen, bei dem eine Membran aus einem Polymermaterial mit geladenen Teilchen, insbesondere Ionen, zur Erzeugung von Teilchenspuren bestrahlt wird. Die Teilchenspuren der Membran werden unter Verwendung einer Ätzflüssigkeit geätzt und der Ätzvorgang wird unter Verwendung einer Stoppflüssigkeit gestoppt, derart, daß asymmetrische Strukturen gebildet werden. Als Membranmaterial wird Polyimid verwendet.

(Fig. 2)